

原子簇模型晶体带隙的计算

孙仁安

(南京固体器件研究所)

吴伟雄 游效曾 戴安邦

(南京大学配位化学研究所)

本文以金刚石的原子簇模型化合物 MC_4H_{12} 为例, 使用CNDO、INDO、MNDO (对 $M = C$)和 *ab initio* (对 $M = C, B, N$)方法, 对原子簇模型晶体带隙和电子结构进行了计算。将原子簇模型的晶体带隙定义为原子簇体系的激发能, 其结果普遍地比基态的前线轨道处理法要好得多。另外, 还对 C_5H_{12} 分子的光电子能谱以及N杂质引起的晶格畸变和顺磁共振实验结果作了合理解释。

关键词: 原子簇模型 晶体带隙 激发能

引言

原子簇模型是研究固体中局域杂质和其他缺陷的一种有效的近似方法。近年来得到日益广泛应用。原子簇模型的特点是从所要研究的原子入手, 在固体中截取一定大小由该原子及其周围原子组成的原子簇来模拟大块固体。附以适当的边界条件后, 可使所讨论的固体问题转化为原子簇的分子电子结构问题, 从而得到简化^[1-3]。

通常利用量子化学理论方法求解单电子Schrödinger方程以了解原子簇的电子结构。由于问题的复杂性, 大多数作者都是采用不同程度的近似方法, 并对原子簇模型的晶体带隙定义为最低未占轨道(LUMO)和最高已占轨道(HOMO)之间的能量间隔。同时分别以LUMO和HOMO(统一称作前线轨道)的能量表示导带底和价带顶。近年来逐渐开始使用基于Hartree-Fock-Roothaan(HFR)方程的CNDO^[2]、MNDO^[4]和*ab initio*^[5-8]等方法。限于这类方法本身的特点, 为简便起见, 实际使用中常选取单Slater行列式波函数作为试探函数。这样, 由于只考虑了已占分子轨道而未计及未占分子轨道, 致使一些可能的组态相互作用未被包括进去。其结果是仅仅对填充电子的分子轨道能量有较为准确的计算值, 而空轨道能量则有很大误差。在这一点上不以HFR方程为基础的 X_α ^[3,7]方法具有较为突出的优点。由它计算出的各个分子轨道能量都是比较准确的。因此, 如果仍然使用前线轨道间的能量间隔来确定原子簇的晶体带隙, 则计算得到的带隙值由于引进了LUMO轨道的能量误差将偏离实验观测值。晶体带隙值在原子簇模型中是至关重要的, 它体现了对完美晶体性质进而对所涉及的局域杂质或缺陷性质的描述。因为局域杂质或缺陷的性质是从与完美晶体性质相比

较而得到的。

为使应用以HFR方程为基础的方法能够得到准确的带隙,原则上可使用多个Slater行列式线性组合的波函数作试探函数。这样一来,由于包括了各种可能的组态间相互作用,将使非占有轨道计算结果得到根本改善。但这样做又给实际计算上带来许多困难。为了避免引入空轨道的能量误差,又不使在计算上遇到更多困难,本文从激发能概念出发,对原子簇模型的晶体带隙给予新的规定。即当把晶体价带顶上的电子跨越带隙跃迁到导带底的本征激发所需要能量看作物体的激发能时,则原子簇模型的晶体带隙可定义为原子簇体系的激发能。如此,就可以象对待分子激发能那样,由原子簇体系基态和激发态之间的总能量差来确定原子簇模型的晶体带隙。同时规定这时的价带顶仍以基态有电子占据的最高已占轨道能量表示,导带底则不再用没有电子的最低空轨道能量表示,而由价带顶加上带隙值产生。

结 果

基于上述观点,选择金刚石晶体为例,做了两方面工作。一是用 C_6H_{12} 原子簇模拟完美的金刚石晶体,分别用CNDO、INDO、MNDO和Gaussian 76从头算法,计算其基态和激发态的电子结构,讨论由原子簇模型确定的晶体带隙。其次,分别用 BC_4H_{12} 和 NC_4H_{12} 原子簇模拟由代位中性B、N原子形成的含杂金刚石晶体。参考由激发能确定的原子簇晶体能带结构,讨论B、N杂质的性质。

本文选用的原子簇由五个晶体原子组成,一个中心原子和四个位于四面体顶点上的最近邻原子。其中的十二个H原子是用来饱和簇表面悬挂键所选取的边界条件。取C—H键键长等于C—C键键长(1.54 Å)。计算时置体系坐标原点于四面体中心的原子位置上。

对原子簇 C_6H_{12} ,属 T_d 群对称性,它的基态电子结构是闭壳层的,自旋多重度等于1。所谓激发态就是将基态最高已占轨道上那对电子中的一个激发到最低空轨道上所形成的开壳层体系,其自旋多重度等于3。这样两个体系之间总能量的差即是用以确定晶体带隙的原子簇激发能。对 C_6H_{12} 体系用CNDO^[5]、INDO^[6]、MNDO^[5]和Gaussian 76^[5,6]从头算等理论方法分别计算了它的基态和激发态电子结构后(详细计算过程参阅所引文献),由原子簇激发能和体系基态最高已占轨道和最低未占轨道能量间隔确定的带隙值列于表1。

表1 由不同理论方法计算轨道能级差和激发能确定的带隙值

Table 1 Band Gap Values Defined by Difference of Orbital Energy Level and Excited Energy Calculated from Different Theoretical Method

研究 方法 research method	金 刚 石 晶 体 带 隙 band gap of diamond crystal	
	轨 道 能 级 差 difference of orbital energy	激 发 能($E_e^1 - E_v^1$) excited energy
ab initio (Gaussian 76)	16.9	5.58
INDO	15.1	5.63
CNDO	15.4	5.51
MNDO	12.1	3.86
实 验 experiment	5.50	

基于由Gaussian 76从头算法得到的金刚石晶体能带结构,用同一算法讨论了原子簇 C_4H_{12} 和 NC_4H_{12} 的电子结构(它们分别由中性B、N原子取代原子簇 C_6H_{12} 四面体中心上(原

子形成)。其计算结果列于表2。

表2 Gaussian 76从头算法对B、N杂质的计算值和已知值的比较

Table 2 Comparisons of Gaussian 76 ab Initio Method with Calculated Values of Hetero Atoms B, N and Experimental Values

	金刚石带隙 (eV) band gap of diamond	B杂质能级 (eV) energy level of hetero atom B	N杂质能级 (eV) energy level of hetero atom N	N杂质波函数 ^[1] Wave function of heteroatom N			
				N		C (111)	
				α^2_{2s}	β^2_{2p}	α^2_{2s}	β^2_{2p}
本文值 this paper values	5.58	$E_v + 0.27$	$E_c - 0.65$	0.067	0.24	0.81	0.073
实验值 experimental values	5.50	$E_v + 0.18 \sim$ $0.20^{[10]}$	$E_c - 3.9^{[9]}$	0.06	0.23	0.066	0.73
其他 others	9.50 ^[11] 8.98 ^[9]	$E_v + 0.27^{[11]}$	$E_c - 0.4^{[9]}$	0.004	0.224	0.017	0.733

讨 论

由于以 HFR 方程为基础的计算方法所得到的体系的总能量,不仅是各个已占轨道能量的加和,还包括电子间的相关作用能。因此,当以体系激发态总能量 E_e 和基态总能量 E_g 差确定带隙时,既反映了两个体系因电子排布的差异而出现的不同电子间的相互作用,同时也避免了引入空轨道的能量误差。所以从表1看到,计算得到的带隙同实验观测值符合得较好。而以轨道能量间隔得到的则普遍偏离较大。这说明,对带隙的出发点不对头,即便象从头算这种高精度的量子化学的计算方法,也得不到好的计算结果。其中 MNDO 法给出的 3.85eV 的带隙值比实验值 5.50eV 偏小些,这可能主要是由于对所用参数没有优化造成的,计算中如耗用更多机时而同时考虑优化选择,将会有所改善。

值得指出的是我们所选用的金刚石原子簇模型化合物 C_5H_{12} 的最大优点是在结构上与化学中的季戊烷分子极其相似。这就为我们的理论计算从实验上提供了确实可靠的检验基础。图1示出了由不同理论方法计算得到的原子簇 C_5H_{12} 的分子轨道级、对称性以及从光电子能谱求得的季戊烷分子中的价电子结合能 $E_b^{[8]}$ 。由图可见,除 ab initio 和 MNDO 方法的最上面两个相距很近的分子轨道外,所有分子轨道的对称性和能级次序都完全同季戊分子的光电子能谱标定的相一致。特别是所有方法计算得到的最高五个分子轨道的能量,尤其对 ab initio 方法,几乎所有分子轨道的能量,在数值上都较好地与光电子能谱相符合。在量子化学中,对于这样大的分子体系,能有这样的符合程度,是相当好的。这说明所有计算结果是可信赖的。再观察每种方法计算给出的原子簇 C_5H_{12} 各个原子上的净电荷,由图2可见,都很好地表明各个原子均接近中性。原子间基本上无电荷转移,说明我们选用的边界条件是合理的。

基于由 Gaussian 76 从头算法得到的金刚石晶体能带结构,讨论 B、N 杂质的性质,在一定程度上是对由激发能确定的晶体能带结构的检验。由表2看到 B 杂质能级位于 $E_v + 0.26$ eV 处,与实验及其他有关计算相符得很好。对 N 杂质,同时考虑了它所引起的晶格畸

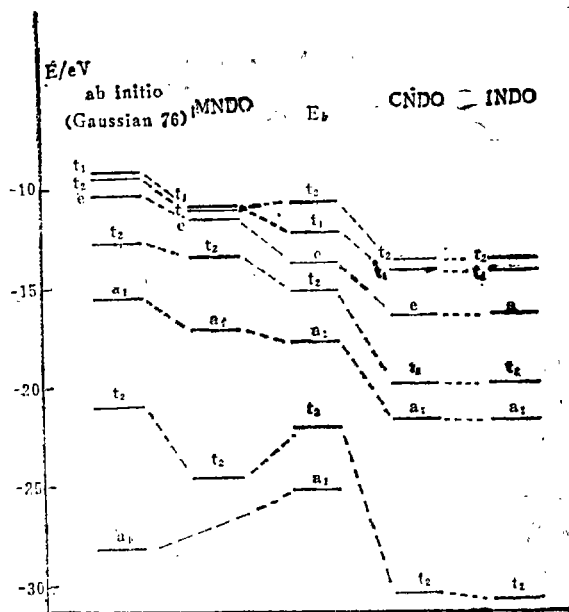


图1 原子簇 C_5H_{12} 的几种理论(ab initio, MNDO, CNDO, INDO)能谱和季戊烷分子的实验结合能 E_e 的比较

Fig. 1 Comparisons of some theoretical (ab initio, MNDO, CNDO, INDO) energy spectra for atomic cluster C_5H_{12} with experimentally combined energy E_e for neopentane molecule

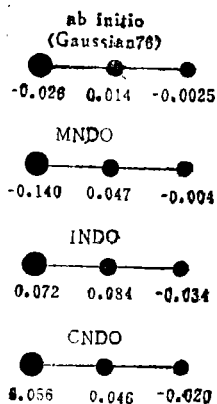


图2 原子簇 C_5H_{12} 非对称单元的净电荷分布

- : 中心C原子
- : 四面体顶点C原子
- : 饱和H原子

Fig. 2 Pure charges distribution of non-symmetric units for atomic cluster C_5H_{12}

- : centre atom C
- : tetrahedral top atom C
- : saturate atom H

变效应。如图3所示,当使N原子沿(111)方向偏离中心位置近 $0.2\text{\AA}$ 时,计算表明体系有一总能量最低点。这与由实验观测到的N原子使得体系发生沿 C_3 轴方向畸变的事实是完全一致的。考察在能量极值点上的N杂质态能级和波函数,发现计算给出的N杂质能级位于 $E_c - 0.65\text{eV}$ 处。与有效质量方法的 $E_c - 0.4\text{eV}$ 计算值相接近,但与实验值 $E_c - 3.9\text{eV}$ 相差较远。再考虑N原子对杂质态波函数的贡献。从表2可见,我们的计算值与从EPR实验观测的分子轨道系数相符得很好。而(111)方向C原子对杂质态波函数的贡献,计算值与实验相比, α^2_{2z} 和 β^2_{2y} 的数值似乎恰好颠倒过来了,出现这种现象和N杂质能级位置与实验偏离较大的原因,可能是计算过程中只考虑了N原子的位移(保持其他原子位置不变),而没有考虑由于N原子的位移牵连到邻近原子所伴随的移动而造成的影响。但结果仍然清楚地表明,我们这个简化的模型对于N杂质引起的晶格畸变以及对于杂质态波函数主要集中在N和C(111)

原子上, 提供了一个较好的说明。

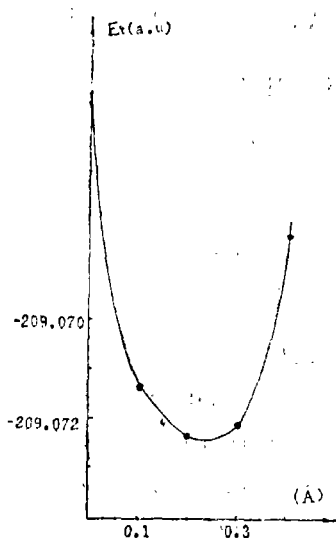


图3 体系总能量随N原子沿(111)方向位移的变化曲线

Fig. 3 Shifted curve of total systematic energy with atom N along(111) direction

我们的计算结果表明, 对以 HFR 方程为基础的一些计算方法, 以原子簇基态和激发态之间总能量差给出的激发能作为原子簇模型下的晶体带隙, 是普遍适宜的。计算结果, 也能很好地说明光电子能谱, 晶格畸变和顺磁共振等实验事实。

参 考 文 献

- [1] Messmer, R. P., Watkins, G. D. *Phys. Rev. B* 7 2568 (1973).
- [2] Harker, A. H. and Larkins, F. P., *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 12 2497 (1979).
- [3] Caldas, M. J., Leite, J. R. and Fazio, A., *Physica* 116 B 106 (1983).
- [4] Deleo, G. G., Fowler, W. B. and Watkins, C. D., *Phys. Rev. B* 29 3193 (1984).
- [5] 王志中等, 半经验分子轨道理论与实践, 科学出版社, (1981)。
- [6] 吴伟雄, 孙仁安, 游效曾, 戴安邦, 无机化学, 1, 61 (1985)。
- [7] 游效曾, 结构化学, 2 133 (1983)。
- [8] Briggs, D., *Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Lond. Heyden, 1978, p43.
- [9] Larkins, F. P., *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 4 3065, 3077 (1971).
- [10] Wentorf, R. H., Bovenkerk, H. P., *J. Chem. Phys.* 32 1937 (1962).
- [11] Watkins, G. D., Messmer, R. P., *Proc. 10th Int. Conf. Physics of Semiconductors*, Cambridge, Massachusetts, eds. S. P. Keller, J. C. Hensel and F. Stren (Oak Ridge, USAEC) pp. 623—9 (1970).

CALCULATION OF BAND GAP OF CRYSTAL BY CLUSTER MODEL

Sun Renan

(Research Institute of Solid State Devices, Nanjing)

Wu Weixiong You Xiaozeng Dai Anbang

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University)

The electronic structures of the cluster MC_6H_{12} have been calculated by means of the CNDO, MNDO, INDO (for $M = C$), and ab initio (for $M = C, B, N$) methods. The band gap of crystal in the cluster model is defined as the excited energy for the cluster system. In general, the values of the band gap by this definition are more in agreement with experimental results than those obtained from the front orbital method. Also the data of the photoelectron spectrum for the C_6H_{12} molecule and the experimental results about lattice distortion by N atom and EPR have been reasonably interpreted.

Keywords cluster model band gap of crystal excited energy